

29. 3. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

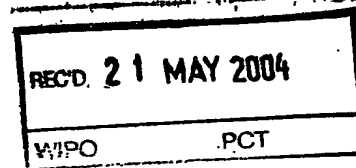
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2003-131797
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-131797]

出願人
Applicant(s): 信越半導体株式会社
信越化学工業株式会社
北陸先端科学技術大学院大学長

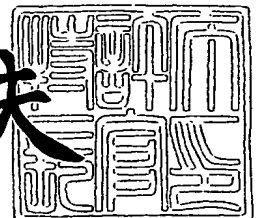


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0316752S

【提出日】 平成15年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 4 番 2 号 信越半導体株式会社 本社内

【氏名】 高橋 正俊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 4 番 2 号 信越半導体株式会社 本社内

【氏名】 大塚 寛之

【発明者】

【住所又は居所】 石川県金沢市南四十万三丁目 9 3 番地

【氏名】 松村 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 石川県金沢市馬替二丁目 5 6 番 1 号

【氏名】 増田 淳

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区仙水町三丁目 1 番地

【氏名】 和泉 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000190149

【氏名又は名称】 信越半導体株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100095751**【弁理士】****【氏名又は名称】** 菅原 正倫**【電話番号】** 052-212-1301**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 003388**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9901665**【包括委任状番号】** 0104723**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の前記受光面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁材料からなる無機絶縁膜としての受光面側絶縁膜にて被覆され、該受光面側絶縁膜を、水素含有率が 10 原子%未満の低水素含有無機絶縁膜として構成したことを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】 前記半導体太陽電池基板の第二主表面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁材料からなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して前記半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有するとともに、該裏面側絶縁膜は、水素含有率が 10 原子%未満とされた低水素含有無機絶縁膜として構成されてなることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項 3】 前記低水素含有無機絶縁膜の水素含有率が 5 原子%以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の太陽電池。

【請求項 4】 前記受光面側絶縁膜が、屈折率が 2 以上 2.5 以下の窒化珪素からなる前記低水素含有無機絶縁膜とされたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 5】 前記無機絶縁膜は、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得るべき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有し、かつ、前記珪素源ガスと前記アニオン源ガスとの少なくともいずれかが、ガス分子中に水素原子を有する成膜用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 6】 前記低水素含有無機絶縁膜は、Si/N 原子比が 0.80 以

上 1.80 以下となるように形成された窒化珪素膜であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 7】 前記窒化珪素膜の屈折率が 2 以上 2.5 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の太陽電池。

【請求項 8】 前記裏面側絶縁膜が、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により、Si/N 原子比が 0.80 以上 1.80 以下となるように形成された窒化珪素膜であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 9】 第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、無機絶縁材料としての窒化珪素からなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して前記半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有するとともに、

前記裏面側絶縁膜を構成する窒化珪素膜は、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により、Si/N 原子比が 0.80 以上 1.80 以下となるように形成されたものであることを特徴とする太陽電池。

【請求項 10】 前記無機絶縁膜は、前記反応容器内に表面処理用ガスを導入し、該表面処理用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給することによりこれを表面処理した後、当該表面処理後の半導体太陽電池基板表面に前記触媒 CVD 法により堆積されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 11】 前記半導体太陽電池基板がシリコン基板であり、前記無機

絶縁膜が窒化珪素膜であり、前記表面処理用ガスがアンモニアガスであることを特徴とする請求項 10 記載の太陽電池。

【請求項 12】 前記無機絶縁膜は、前記触媒 CVD 法により前記半導体太陽電池基板表面に堆積された後、前記反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより後処理されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 13】 第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁膜よりなる裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して前記半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有するとともに、

前記無機絶縁膜は、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得るべき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有する成膜用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により堆積・形成した後、前記反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより後処理して得られたものであることを特徴とする太陽電池。

【請求項 14】 第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の前記受光面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁膜よりなる受光面側絶縁膜にて被覆された太陽電池の製造方法において、前記受光面側絶縁膜を、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得るべき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有し、かつ、前記珪素源ガスと前記アニオン源ガスとの少なくともいずれかが、ガス分子中に水素原子を有する成膜用ガスを前記熱触媒

体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒CVD法により、水素含有率が10原子%未満とされた低水素含有無機絶縁膜として形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項15】 前記成膜用ガスを水素希釈することなく前記反応容器に供給することを特徴とする請求項14記載の太陽電池の製造方法。

【請求項16】 得るべき前記無機絶縁膜が窒化珪素膜であり、前記反応容器内に前記成膜用ガスを、Si/N原子比が0.80以上1.80以下の窒化珪素が得られるように、前記珪素源ガスと前記アニオン源ガスをなす窒素源ガスとの混合比を調整して供給することを特徴とする請求項14又は請求項15に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項17】 第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、窒化珪素からなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して前記半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有する太陽電池の製造方法において、

前記裏面側絶縁膜を構成する窒化珪素膜を、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒CVD法により、Si/N原子比が0.80以上1.80以下となるように、前記珪素源ガスと前記窒素源ガスとの混合比を調整して形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項18】 前記珪素源ガス及び前記窒素源ガスとしてシラン及びアンモニアを用いることを特徴とする請求項17記載の太陽電池の製造方法。

【請求項19】 前記無機絶縁膜を、前記反応容器内に表面処理用ガスを導入し、該表面処理用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給することによりこれを表面処理した後、当該表面処理後の半導体太

陽電池基板表面に前記触媒 CVD 法により堆積することを特徴とする請求項 14 ないし請求項 18 のいずれか 1 項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 20】 前記半導体太陽電池基板がシリコン基板であり、前記無機絶縁膜が窒化珪素膜であり、前記表面処理用ガスがアンモニアガスであることを特徴とする請求項 19 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 21】 前記無機絶縁膜を、前記触媒 CVD 法により前記半導体太陽電池基板表面に堆積した後、前記反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより該無機絶縁膜を後処理することを特徴とする請求項 14 ないし請求項 20 のいずれか 1 項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 22】 第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁膜よりなる裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して前記半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有する太陽電池の製造方法において、

前記無機絶縁膜を、反応容器内に前記半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得べき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有する成膜用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ前記半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により堆積・形成した後、前記反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを前記熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより前記無機絶縁膜を後処理することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 23】 前記半導体太陽電池基板がシリコン基板であり、前記無機絶縁膜が窒化珪素膜であり、前記後処理用ガスがアンモニアガス、水素ガス又はそれらの混合ガスであることを特徴とする請求項 21 又は請求項 22 に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽電池とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】

特開平10-83988号公報

【特許文献2】

特開平8-250438号公報

【0003】

太陽電池は、光エネルギーを電力に変換する半導体素子であり、p-n接合型、pin型、ショットキー型などがあり、特にp-n接合型が広く用いられている。また、太陽電池をその基板材料をもとに分類すると、シリコン結晶系太陽電池、アモルファス（非晶質）シリコン系太陽電池、化合物半導体系太陽電池の3種類に大きく分けられる。シリコン結晶系太陽電池は、さらに、単結晶系太陽電池と多結晶系太陽電池に分類される。太陽電池用シリコン結晶基板は比較的容易に製造できることから、シリコン結晶系太陽電池が最も普及している。

【0004】

上記のごとき太陽電池の出力特性は、一般に、ソーラーシミュレータを用いて出力電流電圧曲線を測定することにより評価される。この曲線上で、出力電流 I_p と出力電圧 V_p との積 $I_p \cdot V_p$ が最大となる点 P_m を最大出力 P_m と呼び、該 P_m を太陽電池に入射する総光エネルギー（ $S \times I$ ： S は素子面積、 I は照射する光の強度）にて除した値：

$$\eta \equiv \{P_m / (S \times I)\} \times 100 \quad (\%) \quad \cdots (1)$$

が太陽電池の変換効率 η として定義される。変換効率 η を高めるには、短絡電流 I_{sc} （電流電圧曲線上にて $V=0$ のときの出力電流値）あるいは開放電圧 V_{oc} （同じく $I=0$ のときの出力電圧値）を大きくすること、及び、出力電流電圧曲線をなるべく角型に近い形状のものとすることが重要である。なお、出力電流

電圧曲線の角型の度合いは、一般に、

$$FF \equiv I_{pm} \times V_{pm} / (I_{sc} \times V_{oc}) \quad \dots (2)$$

にて定義されるフィルファクタ（曲線因子）により評価でき、該FFの値が1に近いほど出力電流電圧曲線が理想的な角型に近づき、変換効率 η も高められることを意味する。

【0005】

上記変換効率 η を向上させるには、キャリア（電子とホール）の表面再結合を低減させることが重要である。具体的に説明すれば、単結晶シリコン又は多結晶シリコンなどを基板として用いた太陽電池においては、太陽光などの入射光によって光生成した少数キャリアが、主に拡散によってp-n接合面へ到達した後、受光面及び裏面に取り付けられた電極から多数キャリアとして外部へ取り出され、電気エネルギーとなる。その際、電極面以外の基板表面に存在する界面準位を介して、本来電流として取り出すことのできたキャリアが再結合して失われることがあり、変換効率 η の低下につながる。

【0006】

そこで、高効率太陽電池においては、半導体基板の受光面と裏面とを、電極とのコンタクト部を除いて絶縁膜で保護し、半導体基板と各絶縁膜との界面におけるキャリア再結合を抑制し、変換効率 η の向上が図られている（いわゆる表面パッシベーション効果）。このような絶縁膜としては、酸化珪素膜が古くから使われているが、屈折率が1.4程度と低く、受光面側に用いた場合の反射損失がやや大きいため、近年では、より高屈折率の窒化珪素が、パッシベーション効果だけでなく反射防止効果にも優れていることから、広く用いられるようになってきている。窒化珪素膜は、従来、熱CVD、プラズマCVDあるいは光CVDなどのCVD法（Chemical Vapor Deposition：化学気相堆積法）によって形成される。この中で、最も一般的に普及しているのはプラズマCVDである。

【0007】

図3は、一般にダイレクトプラズマCVDと呼ばれる、バッチ式平行平板プラズマCVD装置を模式的に示すものである。該装置は、排気装置11を備えた反応容器1、反応容器1内の所定位置に太陽電池基板20を配置するための基板ホ

ホルダ 81、反応性ガスである所定の成膜用ガスを反応容器 1 内に導入する成膜用ガス導入路 31、32、導入されたガスにエネルギーを与えてプラズマを発生させる高周波電源 82、及び、堆積雰囲気を一定温度に保つための抵抗熱加熱式ヒーター 90 を有する。該装置を用いて薄膜を堆積する場合、成膜用ガス導入路 31、32 によって所定の成膜用ガスを所定の流量で反応容器 1 内に導入した後、高周波電源 82 を動作させて高周波電界を設定する。この操作により、基板ホルダ 81 間で高周波放電が発生して成膜用ガスがプラズマ化し、該プラズマによって生ずる反応を利用して、基板 20 の表面に得るべき絶縁膜が作製される。例えば、絶縁膜としてシリコン窒化膜を作製する場合には、成膜用ガスとしてシランを成膜用ガス導入路 31 から、アンモニアを成膜用ガス導入路 32 から導入し、混合後、反応容器 1 に供給し、プラズマ中でのシランの分解反応等を利用してシリコン窒化膜を生成させる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

プラズマ CVD は、基板温度が 400℃ 以下の低温であっても比較的高い堆積速度を有するため、太陽電池用の製造プロセスに多用されている。しかしながら、プラズマ中で生成される高エネルギー荷電粒子が、堆積した膜や基板表面に損傷（いわゆるプラズマダメージ）を与えやすいため、得られる窒化珪素膜は界面準位密度が多くなり、十分なパッシベーション効果が得られない問題がある。また、太陽電池の諸特性にも影響が及びやすい。

【0009】

そこで、プラズマダメージを抑制した方法として、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマを利用した CVD 法が提案されている。図 4 は、その装置の一例を模式的に示すものである。該方法は、従来のプラズマ CVD とは異なり、ラジカル種を分離して利用するために、処理すべき基板表面をプラズマ領域（プラズマゾーン）から離れた位置に配置する点に特徴があり、以下、リモートプラズマ CVD と称する。具体的には、成膜用ガス導入路 31 によって所定の成膜用ガスを所定の流量で前室 101 内に導入した後、マイクロ波発生装置 102 を用いて、高周波電界の代わりにマイクロ波を前室 101 に印加する。このマイクロ波

によって、キャリアガス兼成膜用ガスがプラズマ化し、反応活性種が発生する。該反応活性種は処理容器内 1 に流れこみ、成膜用ガス導入路 3 2 より供給された別の成膜用ガスと化学反応を起こすことにより、基板 2 0 の表面に絶縁膜が形成される。絶縁膜として窒化珪素膜を作製する場合は、キャリアガス兼成膜用ガスとして導入路 3 1 にアンモニアを、導入路 3 2 にシランをそれぞれ導入して混合し、プラズマ中によるアンモニアの分解反応等を利用して窒化珪素膜を生成する。上記リモートプラズマ CVD を用いるとプラズマダメージを多少は軽減できる。

【0010】

しかし、いずれにしてもプラズマ CVD を用いる限り、プラズマダメージが大きいことには変わりはなく、膜中のダングリングボンドの形成も顕著となるから、パッシベーション効果の向上には、多量の水素を膜中に含有させてダングリングボンドの封止を図る必要があった（また、周知のプラズマ CVD では、原料ガス由来の水素が必然的に多量に取り込まれてしまう背景もある）。その結果、得られる窒化珪素膜は最大で 40 a t o m % もの水素原子を含有しており、太陽光など紫外線を多く含む光の照射を受け続けると、パッシベーション効果が経時的に劣化する問題がある。

【0011】

また、プラズマ CVD による窒化珪素膜では、いわゆるフィールド効果パッシベーションを得るために、膜組成を化学量論比から珪素過剰側に相当大きくシフトさせていた。すなわち、膜組成が珪素過剰側に大きく外れると、アニオン欠損により生ずる電子が半導体基板側に流出して、カチオン側の正電荷が固定電荷を形成するため、バンドベンディングが生じる。すると、接触界面の近傍にて半導体基板側に電子が過剰となる反転層が形成されるので、これを利用してパッシベーション効果を高めることができる。

【0012】

しかし、この構造には次のごとく、大きな欠点がある。

①裏面電極として使用する場合、図 5 に示すように、p 型基板 1 1 1 の電極 6 4 近傍に形成された反転層 1 1 2 が、電極面内での短絡 1 1 3 を引き起こしやすく

、生成電流の低下につながる。

②電子流出による反転層形成により、フィールド効果パッシベーションが顕著となるのは基板の p 型層側に適用した場合のみである。太陽電池において、基板の p 型領域及び n 型領域に光励起により生成するキャリアは少数キャリアであり、光吸収に寄与する基板の要部は、ライフタイムの長い電子が少数キャリアとなる p 型の基板を使用することが有利であるが、この場合は、n 型エミッタ層が形成される受光面側には十分なパッシベーション効果を発揮できなくなる。また、エミッタ層表面はドーパント濃度が高すぎるため、窒化珪素膜中の固定電荷程度ではバンドベンディングがほとんど起こらず、前述のフィールド効果パッシベーションは期待するべくもない。従って、エミッタ層においては、プラズマダメージの抑制、ひいてはそれによる界面準位抑制が、良好なパッシベーション特性の鍵を握ることになる。しかし、通常のプラズマ CVD ではダメージ抑制は難しいから、結局のところ良好なパッシベーション効果は得られない。

【0013】

本発明は、パッシベーション効果に優れ、また、パッシベーション効果の経時劣化を生じにくい絶縁膜を有した太陽電池と、その製造方法とを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の課題を解決するため、本発明の太陽電池の第一は、第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の受光面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁材料（以下、珪素系絶縁材料ともいう）からなる無機絶縁膜としての受光面側絶縁膜にて被覆され、該受光面側絶縁膜を、水素含有率が 10 原子%未満の低水素含有無機絶縁膜として構成したことを特徴とする。なお、本明細書において「カチオン成分の主体が珪素である」とは、無機絶縁材料のカチオン成分の 50%以上（望ましくは 80%以上）が珪素であることを意味する。なお、以下に説明する本発明の効果が達成される限り、材料の絶縁性が過度に損なわれない範囲で、珪素以外のカチオンが含有されていてもよい。例え

ば、セシウムカチオンなどイオン半径の大きいアルカリ金属イオンを窒化膜中に導入し、膜中の固定電荷を増大して、フィールド効果パッシベーションの寄与を図る、といったことも可能である。

【0015】

上記本発明の太陽電池の第一によると、受光面側絶縁膜を、高誘電率で良好なパッシベーション効果が得られる珪素系絶縁材料にて構成し、かつ、水素含有率が10原子%未満の低水素含有無機絶縁膜として構成したので、受光面側絶縁膜の紫外線に対する耐久性を大幅に向上できる。具体的には、太陽光や蛍光灯など、紫外線が多く含まれる光が長期間照射される環境下で使用した場合においても、絶縁膜のパッシベーション効果が経時劣化しにくく、ひいては変換効率 η を長期にわたって良好な値に維持できる。

【0016】

珪素系絶縁膜はCVD法により形成できる。そして、本発明の太陽電池の製造方法の第一は、一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させるためのp-n接合を有した半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の受光面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁膜よりなる受光面側絶縁膜にて被覆された太陽電池の製造方法において、受光面側絶縁膜を、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得るべき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有し、かつ、珪素源ガスとアニオン源ガスとの少なくともいずれかが、ガス分子中に水素原子を有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒CVD法により、水素含有率が10原子%以下とされた低水素含有無機絶縁膜として形成することを特徴とする。

【0017】

触媒CVD法自体は特許文献1により公知であり、その成膜メカニズムに関しては次のごとく推定されている。例えば窒化珪素膜を作製する場合、シラン(SiH_4)とアンモニア(NH_3)の混合ガスを成膜用ガスとして用いて導入する

。熱触媒体は、一定以上の触媒活性を有する金属（又は合金）であればよく、例えばタングステン、モリブデン、タンタル、チタン又はバナジウムで構成することができる。導入されたシランガスが、所定温度に加熱された熱触媒体の表面を通過する際、水素分子の吸着解離反応に類似したシランの接触分解反応が生じ、 SiH_3^* 及び H^* という分解活性種が生成される。詳細なメカニズムは明らかではないが、シランを構成する一つの水素がタングステン表面に吸着することで、その水素とシリコンの結合が弱まってシランが分解し、タングステン表面への吸着が熱によって解かれて SiH_3^* 及び H^* という分解活性種が生成され则认为られる。アンモニアガスにも同様な接触分解反応が生じ、 NH_2^* 及び H^* という分解活性種が生成される。そして、これらの分解活性種が基板に到達してシリコン窒化膜の堆積に寄与する。即ち、反応式で示すと、 $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3^*(\text{g}) + \text{H}^*(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_2^*(\text{g}) + \text{H}^*(\text{g})$ 、 $a \text{SiH}_3^*(\text{g}) + b \text{NH}_2^*(\text{g}) \rightarrow c \text{SiN}_x(\text{s})$ となる。なお、gの添え字はガス状態、sの添え字は固体状態であることを意味する。このような触媒CVD法による成膜では、プラズマなしに成膜が行なえるので、プラズマCVD装置で見られたプラズマ中の高エネルギー荷電粒子による基板表面の損傷や荷電粒子の混入による絶縁膜の劣化といった問題は、原理的になくなる。また、基板がプラズマに晒されることによる温度上昇がないので、さらに低温プロセスが可能になるというメリットもある。

【0018】

上記のごとく触媒CVD法を用いると、絶縁膜の組成を均一に保ちながら界面欠陥の少ない絶縁膜を基板上に堆積することができ、ひいてはパッシベーション効果が非常に優れた珪素系絶縁膜を得ることができる。触媒CVD法によれば、触媒により反応効率が高められているため、成膜用ガスを水素等のキャリアガスで過度に希釈しなくとも良質の絶縁膜を堆積できる。また、成膜用ガスに由来した水素の残留量も小さく抑えることができる。該効果は、水素と結合を生じやすい珪素原子上のダングリングボンドの生成が抑制される組成（例えば、窒化珪素の場合、化学量論比から珪素過剰側にそれほど隔たっていない組成である）を選定したときに、特に大きくなる。これらのことから、CVD法によりつつも、水素含有率が10原子%以下の珪素系絶縁膜を容易に実現することができる。膜中

の水素含有率を低減するには、成膜用ガスを水素希釈することなく反応容器に供給する方法を採用することがより効果的である。

【0019】

本発明において、半導体太陽電池基板は、周知の太陽電池と同様に、単結晶シリコン、多結晶シリコン、ガリウムヒ素、ゲルマニウム、あるいはその複合材料で構成することができる。特に、変換効率と価格とのバランスを考慮すれば、単結晶シリコン基板を半導体太陽電池基板として用いることが望ましい（以下の、本発明の太陽電池の第二及び第三においても同様）。

【0020】

本発明の太陽電池の第一においては、半導体太陽電池基板の第二主表面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁材料からなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有するとともに、該裏面側絶縁膜を水素含有率が10原子%未満とされた低水素含有無機絶縁膜として構成することができる。裏面電極が裏面側絶縁膜の全体を被覆せず、裏面からの入射光も発電に寄与する両面受光型太陽電池においては、当該裏面側絶縁膜も低水素含有無機絶縁膜として構成しておけば、受光面側絶縁膜と同様に、耐紫外線特性ひいてはパッシベーション効果の経時的安定性を向上できる。

【0021】

低水素含有無機絶縁膜の水素含有率が10原子%を超えると、紫外線照射によりパッシベーション効果が劣化しやすくなり、本発明の目的を達成できなくなる。他方、低水素含有無機絶縁膜の水素含有率を1原子%未満では耐紫外線特性の向上効果が飽和し、工程の煩雑化等によるコストアップを招来する惧れもある。従って、低水素含有無機絶縁膜の水素含有率は、望ましくは1原子%以上10原子%以下の範囲で調整するのがよく、より望ましくは1原子%以上5原子%以下とする。

【0022】

本発明において、受光面側絶縁膜あるいは裏面側絶縁膜を構成する珪素系無機

絶縁材料は、具体的には、窒化珪素、酸化珪素及び酸化窒化珪素のいずれかにて構成できる。このうち、窒化珪素はパッシベーション効果に優れるので本発明に効果的に使用できる。また、窒化珪素は屈折率が大きいため、受光面側絶縁膜に適用した場合、反射防止膜にも兼用できる利点がある（以下の、本発明の太陽電池の第二及び第三においても同様）。

【0023】

特に、受光面側絶縁膜は、屈折率が2以上2.5以下の窒化珪素からなる低水素含有無機絶縁膜として構成することが望ましい。屈折率が2未満では反射防止効果が顕著でなくなり、また、屈折率が2.5を超えると、入射光の電流変換に寄与する波長域において受光面側絶縁膜に光学的な吸収を生じ、却って変換効率が低下することにつながる。受光面側絶縁膜は、屈折率が望ましくは2以上2.1以下となっているのがよい。

【0024】

また、窒化珪素膜の屈折率は、その珪素／窒素原子比（Si／N原子比）と密接な関係にあり、珪素の原子比率が大きくなるほど屈折率は高くなる傾向にある。ここで、屈折率を2以上2.5以下に調整しようとした場合、Si／N原子比は、本発明者らの検討により、0.80以上1.80以下の範囲に設定することが望ましいことがわかった。そして、該組成は、窒化珪素の化学量論比（Si／N=0.75）に近く、従来のプラズマCVD法を採用した場合と異なり、珪素原子上のダングリングボンドを生じにくい利点も生ずる。その結果、触媒CVDの窒化珪素生成の反応効率が良好であることも相俟って、成膜用ガスに由来した水素の膜中残留量を大幅に低減することができ（10原子%以下；あるいは5原子%以下）、紫外線が照射されたときの、パッシベーション効果の経時劣化を極めて効果的に抑制することができる。

【0025】

得るべき無機絶縁膜が上記窒化珪素膜である場合、反応容器内に成膜用ガスを、Si／N原子比が0.80以上1.80以下の窒化珪素が得られるように、珪素源ガスとアニオン源ガスをなす窒素源ガスとの混合比を調整して供給すればよい。例えば珪素源ガスがシラン（水素化珪素を総称するものとする：具体的には

モノシラン、ジシランなど) であり、窒素源ガスがアンモニアであれば、シランとアンモニアの反応容器内への供給流量比により、得られる窒化珪素膜の Si/N 原子比を調整することができる。また、珪素源ガスと窒素源ガスとの混合ガスの圧力によっても、窒化珪素膜の Si/N 原子比を調整できる。具体的には、珪素源ガスと窒素源ガスとの混合比を一定とした場合、ガス圧力が高い場合は窒素リッチとなる方向に、逆にガス圧力が低い場合は珪素リッチとなる方向に、窒化珪素膜の Si/N 原子比を調整可能である。

【0026】

また、本発明の太陽電池の第一においては、裏面側絶縁膜を、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により、Si/N 原子比が 0.80 以上 1.80 以下となるように形成された窒化珪素膜とすることができる。

【0027】

また、本発明の太陽電池の第二は、

第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、窒化珪素からなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有するとともに、

裏面側絶縁膜を構成する窒化珪素膜は、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により、Si/N 原子比が 0.80 以上 1.80 以下となるように形成されたものであることを特徴とする。

【0028】

さらに、本発明の太陽電池の製造方法の第二は、

第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、窒化珪素からなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有する太陽電池の製造方法において、

裏面側絶縁膜を構成する窒化珪素膜を、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒CVD法により、 Si/N 原子比が0.80以上1.80以下となるように、珪素源ガスと窒素源ガスとの混合比を調整して形成することを特徴とする。珪素源ガス及び窒素源ガスとしては、前述のごとく、シラン及びアンモニアを用いることができる。

【0029】

裏面側絶縁膜を、上記のごとく、触媒CVD法により、 Si/N 原子比が0.80以上1.80以下の窒化珪素膜として形成することにより、以下のような裏面側絶縁膜特有の新たな効果が生ずることとなる。すなわち、触媒CVD法の採用により、 Si/N 原子比が上記のように化学量論比に近い組成の窒化珪素膜を、ダングリングボンドの少ない低欠陥の膜として形成できる。このような膜は、組成が化学量論比に近いので、珪素過剰となることによる電子由来の固定電荷が少なく、半導体太陽電池基板の裏面に接合したときのバンドベンディングを生じにくい。従って、基板側に形成される反転層も狭く、図5に示すような裏面電極面内での短絡が大幅に生じにくくなる。また、表面再結合のサイトとなるダングリングボンド等の欠陥が形成されにくいので、良好なパッシベーション効果が得られる。また、窒化珪素膜の Si/N 原子比を0.80以上1.80以下とすることで水素含有率も低減できるから、裏面電極が裏面側絶縁膜の全体を被覆せず、裏面からの入射光も発電に寄与する両面受光型太陽電池においては、受光面側絶縁膜と同様に、耐紫外線特性ひいてはパッシベーション効果の経時的安定性を

向上できる。

【0030】

なお、上記のように、触媒CVD法により、Si/N原子比が0.80以上1.80以下の化学量論比に近い組成にて、欠陥の少ない高品質の窒化珪素膜が得られるので、反転層の極性が関与するフィールド効果パッシベーションに頼らずとも、良好なパッシベーション効果が得られ、結果的に該窒化珪素膜は、珪素過剰な窒化珪素膜と異なり、受光面側の絶縁膜としても、また、裏面側の絶縁膜としてもいずれでも活用でき、しかも、それぞれにおいて特有の効果を発揮できる。

【0031】

次に、本発明の太陽電池及びその製造方法の第一及び第二においては、無機絶縁膜は、反応容器内に表面処理用ガスを導入し、該表面処理用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給することによりこれを表面処理した後、当該表面処理後の半導体太陽電池基板表面に触媒CVD法により堆積することができる。通常のプラズマCVDでは、基板と絶縁膜の界面には、酸素原子を含む遷移層、例えば窒化珪素膜の場合は窒化酸化珪素膜が微量形成され、界面欠陥形成の要因となりうるが、上記のような表面処理を行なうと、遷移層を効果的に除去でき、界面欠陥発生をより効果的に抑制することができ、表面再結合による太陽電池の変換効率低下をより効果的に防止することができる。半導体太陽電池基板がシリコン基板であり、無機絶縁膜が窒化珪素膜である場合、表面処理用ガスとしては、例えばアンモニアガスを用いることが適当である。

【0032】

また、本発明の太陽電池及びその製造方法の第一及び第二においては、無機絶縁膜は、触媒CVD法により半導体太陽電池基板表面に堆積された後、反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより後処理されたものとすることができる。

【0033】

さらに、本発明の太陽電池の第三は、

第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づい

て光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁膜よりなる無機絶縁膜としての裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有するとともに、

無機絶縁膜は、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得るべき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により堆積・形成した後、反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより後処理して得られたものであることを特徴とする。

【0034】

さらに、本発明の太陽電池の製造方法の第三は、

第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板を備え、該半導体太陽電池基板の第二主表面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁膜よりなる裏面側絶縁膜にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜を覆う裏面電極が、該裏面側絶縁膜を貫通する導通部を介して半導体太陽電池基板の裏面と導通してなる構造を有する太陽電池の製造方法において、

無機絶縁膜を、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと、得るべき無機材料において珪素と結合するアニオン成分を生成するアニオン源ガスとを含有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ半導体太陽電池基板の表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する無機絶縁材料を該半導体太陽電池基板の表面に堆積させる触媒 CVD 法により堆積・形成した後、反応容器内に後処理用ガスを導入し、該後処理用ガスを熱触媒体と接触させつつ当該無機絶縁膜の表面に供給することにより無機絶縁膜を後処理することを特徴とする。

【0035】

本発明者は無機絶縁膜の堆積後に、後処理用ガスに対して、前述の表面処理と同様の熱触媒体により接触分解反応を引き起こしつつ、これを無機絶縁膜表面に供給して後処理を行なうことにより、さらに絶縁膜のパッシベーション特性が向上することを見いだした。なお、膜形成後に触媒を用いずに、水素雰囲気下で加熱して行なう後処理は水素アニール処理と称され周知であるが、上記本発明のように触媒を用いる方法は、これと比較してパッシベーション改善効果はるかに優れる。その理由は、触媒反応により分解化学種を積極的に処理容器内に生成させ、その分解した化学種が絶縁膜中に拡散してダングリングボンドを封止するためではないかと推測される。そして、該方法によれば、通常の水素アニール処理よりも基板温度を下げられるため、該水素アニール処理と比べて、電極／基板間のコンタクトの特性を損なわずに、後処理を安定して行なうことができる利点もある。

【0036】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明の太陽電池の一実施例を模式的に示す断面図である。該太陽電池100は、半導体太陽電池基板としての第一導電型のシリコン単結晶基板66（以下、単に基板66と記載する：本実施形態ではp型とする）の第一主表面側に、第二導電型層のエミッタ層65（本実施形態ではn型とする）が形成され、基板面内方向にp-n接合面167が形成されている。エミッタ層65の主表面には、出力取出用の電極63が形成されている。エミッタ層65は太陽電池の受光面を形成するので、p-n接合面167への光の入射効率を高めるために、電極63は、A1あるいはAg等により、例えば内部抵抗低減のため適当な間隔で形成された太いバスバー電極と、そのバスバー電極から所定間隔で櫛型に分岐するフィンガー電極とを有するものとして構成できる。そして、エミッタ層65の電極63の非形成領域が、窒化珪素からなる受光面側絶縁膜61にて覆われている。

【0037】

他方、基板66の第二主表面（裏面）は、窒化珪素からなる裏面側絶縁膜62

にて覆われてなり、当該裏面側絶縁膜 62 の全面が A1 等からなる裏面電極 64 により覆われている。該裏面電極 64 は、該裏面側絶縁膜 62 を貫通する導通部（コンタクトホール）を介して基板 66 の裏面と導通してなる。

【0038】

シリコン単結晶基板 66 は、FZ (Floating Zone Melting) 法及び CZ (Czochralski) 法のいずれを用いてもよい。また、シリコン単結晶基板 66 に代えて GaAs 単結晶基板や多結晶シリコン基板を用いることもできる。シリコン単結晶基板 66 を用いる場合は、結晶製造時にホウ素、ガリウムなどの III 族元素がドーピングされた p 型基板を用いてもよく、又はリン、ヒ素などの V 族元素がドーピングされた n 型基板を用いてもよいが、本実施形態では上記のごとく p 型基板を用いている。なお、基板抵抗は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、望ましくは $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが、高性能の太陽電池を実現する上で好適である。また、基板厚さについては、 $50 \mu\text{m}$ 程度であれば、入射した光を太陽電池内にとらえることが可能であり、コスト面でも有利であるが、その後の基板への加工に対して十分な機械的強度を持つためには、 $150 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0039】

受光面側絶縁膜 61 は、水素含有率が 1 原子% 以上 10 原子% 以下、望ましくは 1 原子% 以上 5 原子% 以下の低水素含有無機絶縁膜として構成されている。その屈折率は 2 以上 2.5 以下であり、反射防止膜を兼ねている。さらに、Si/N 原子比が 0.80 以上 1.80 以下である。他方、裏面側絶縁膜 62 も、Si/N 原子比が 0.80 以上 1.80 以下の窒化珪素膜とされている（本実施形態においては、屈折率は 2 以上 2.5 以下であり、水素含有率は 1 原子% 以上 10 原子% 以下、望ましくは 1 原子% 以上 5 原子% 以下である）。これらはいずれも、反応容器内に半導体太陽電池基板とともに熱触媒体を配置し、珪素源ガスと窒素源ガスとを含有する成膜用ガスを熱触媒体と接触させつつ基板表面に供給し、該成膜用ガスの化学反応に基づき生成する窒化珪素を基板表面に堆積させる触媒 CVD 法により形成されたものである。

【0040】

触媒 CVD 法による薄膜作製の詳細は、例えば特許文献 1 及び特許文献 2 により公知であるため、以下簡単に説明する。図 2 は、本発明に使用できる薄膜作製装置の概略図である。該薄膜作製装置 200 は、排気装置 11 により内部が減圧される反応容器 1 を備え、該反応容器 1 内に設けられた基板ホルダ 21 上に基板 20 が配置される。また、基板ホルダ 21 上の基板 20 は、基板ヒーター 22（本実施形態では基板ホルダ 21 内に組み込まれている）により加熱される。さらに、反応容器 1 には、成膜用ガスを内部に導入するための成膜用ガス導入路 31、32 と、同じく表面処理用ガスを内部に導入するための表面処理用ガス導入路 33 と、基板ホルダ 21 上の基板 20 に対向する形で容器内に設けられた熱触媒体 50 と、熱触媒体 50 を通電加熱する熱触媒体加熱用電源 51 とが設けられている。

【0041】

排気装置 11 はターボ分子ポンプやロータリーポンプ等からなる多段の真空ポンプからなり、処理容器内を 10^{-8} Torr 程度の圧力まで減圧可能とする。成膜用ガス導入路 31、32 は、成膜用ガスを処理容器内に導入するための円盤状のガス導入ヘッド 35 に接続されている。ガス導入ヘッド 35 は、内部が中空であり、前面に多数のガス吹き出し孔を有し、ガス吹き出し孔から成膜用ガスを基板 20 の主表面（成膜面）に向けて供給するようになっている。

【0042】

熱触媒体 50 は、ガス導入ヘッド 35 から基板 20 に向かう成膜用ガスの流通経路上に配置され、熱触媒体加熱用電源 51 によって触媒活性化温度、例えば 1700°C 程度に加熱される。供給された成膜用ガスは、熱触媒体 50 と接触しつつ基板 20 の主表面に到達する。成膜用ガスは該接触により分解等の反応が促進されて反応活性種が生じ、基板 20 上に絶縁材料を堆積させる。本実施形態における熱触媒体 50 は、直径 0.5 mm 程度のタングステンワイヤーが鋸波状などに加工されたものであり、基板 20 よりも大きい面積をカバーできるようになっている。なお、基板温度は 200°C 以上 400°C 以下の比較的低温でよく、図 1 において、電極 63 及び 64 の形成後であっても、基板 66 とのコンタクト特性が損なわれる惧れがない。

【0043】

上記のごとく、熱触媒体50を用いた触媒CVD法を採用することにより、従来のようなプラズマを使用することなく成膜が可能となるので、プラズマダメージによる基板表面の損傷や、荷電粒子の混入による絶縁膜の劣化といった問題は原理的になくなる。

なお、該成膜工程は、受光面側絶縁膜61及び裏面側絶縁膜のいずれについても略同様である。なお、成膜用ガス導入路31、32からそれぞれ導入されるシランとアンモニアとの流量を図示しないマスフローコントローラ等でモニタし、バルブ31v、32vにより流量比を制御することで、窒化珪素膜中のSi/N原子比を前記の範囲に調整することができる。なお、シランとアンモニアとは水素ガスによる希釈を行なわない。

【0044】

熱触媒体50は、界面欠陥低減のために成膜前に実施する基板の表面処理にも利用される。シリコン単結晶で構成された基板20の場合、通常、基板表面は自然酸化膜で覆われている。また、基板20の表面の自然酸化膜を予めフッ酸などによって除去した場合においても、通常雰囲気下では酸化が速やかに起こるので、基板表層には酸素原子の結合した珪素原子種が多かれ少なかれ残留する。そこで、絶縁膜を成膜するに先立って、表面処理用ガス導入路33からガス導入ヘッド35を経て、表面処理用ガスとしてのアンモニアガスを反応容器1内に導入する。すると、該アンモニアガスが熱触媒体50との接触分解反応によって活性種に変わり、基板表面を覆っている自然酸化膜の酸素原子（表面再結合のサイトとなりうる）が、窒化珪素からなる絶縁膜の構成原子である窒素原子に置換される。以後、既に説明した触媒CVD法により、絶縁膜の成膜プロセスを連続して行なう。この方法によれば、絶縁膜の組成を均一に保ちながら界面欠陥の少ない絶縁膜を基板上に堆積することができる。

【0045】

なお、上記表面処理を行なうためには表面処理用ガス導入路33が必要であるが、成膜用ガスがシラン（珪素源ガス）とアンモニア（窒素源ガス：アニオン源ガス）の混合ガスであり、表面処理用ガスがアンモニアガスである場合のように

、成膜用ガスと同種のガスが表面処理用ガスにも使用される場合、成膜用ガス導入路 31 を表面処理用ガス導入路に兼用することができる。なお、窒化珪素膜を成膜するための窒素源ガスとしては、上記のアンモニアの他、窒素ガスや他の窒素化合物ガスを用いてもよい。そして、図 2 の装置構成では、表面処理用ガスもまた、成膜用ガスと同様にガス導入ヘッド 35 から基板 20 に供給され、熱触媒体 50 の表面付近を通過することで、前述したような接触分解反応が生ずることにより、基板 20 の上記の表面処理反応が促進される。

【0046】

また、熱触媒体 50 は、成膜後の絶縁膜のパッシベーション特性を向上させるための後処理にも利用される。すなわち、絶縁膜の堆積後に、後処理用ガス導入路 34 からアンモニアガスや水素ガスなどの後処理用ガスを導入し、表面処理と同様の熱触媒体 50 によって接触分解反応を引き起こして後処理を行なうことにより、さらに絶縁膜の特性を改善することができる。後処理として周知の水素アニール処理は、水素雰囲気下で、300～500℃に基板を加熱して行なうが、上記の後処理は、熱触媒体 50 により分解化学種を積極的に処理容器内に生成させる点が根本的に異なり、分解した化学種が絶縁膜中に拡散してダングリングボンドを封止するためパッシベーション特性が改善されると考えられる。また、該方法によれば、通常の水素アニール処理よりも基板温度を下げられるため（例えば 200℃以上 400℃以下）、図 1 において、電極 63 及び 64 を形成後に絶縁膜を形成しても、基板 66 と電極 63、64 のコンタクト特性を損なう惧れもない。なお、この後処理時に膜中の水素含有量が若干増加する場合があるが、その増加率は 1 原子%以上 3 原子%以下の範囲に収まっていることが多く、成膜後の水素含有率が 5 原子%以下に留まっていれば、最終的な膜中の水素含有率が 10 原子%を超えることはない。

【0047】

以下、図 1 の太陽電池 100 の製造工程の一例について説明する（ここでは p 型基板を用いた場合について説明するが、n 型基板を用いた場合は、「n⁺」を「p⁺」と読みかえればよい。ただし、物理的な特性値は異なる）。また、以降の太陽電池作製方法は一例であり、これに限定されるものではない。まず、基板

方位が(100)の単結晶シリコン基板(FZ法、Bドーピング)66に対し、テクスチャエッチと呼ばれる異方性アルカリエッチングにより、表面に微細なピラミッド状の表面構造を形成する。通常水酸化ナトリウムとアルコールを混合したもの、あるいは炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどを水中に溶解させたものを用い、表面構造の大きさは1~10 μ m程度である。この構造により、受光面への入射光が複数回反射しながら基板内部へ効率的に取り込まれる。

【0048】

その後、n⁺層、すなわちエミッタ層65を形成する。一般的にはリンに代表されるV族元素を、熱拡散、イオン打ち込みなどの公知の方法でドーピングする。n⁺層におけるドーパントの表面不純物濃度はシート抵抗が40~200 Ω/\square であるように調整することが好ましい。そして、基板裏面の全面に上記の触媒CVD法により窒化珪素からなる裏面側絶縁膜62を形成し、次いでコンタクトホール67の部分进行フォトリソグラフィ、機械研削あるいはレーザーアブレーションなどの方法によって開口した後、Al等からなる裏面電極64を真空蒸着法、スパッタ法などによって堆積する。他方、基板66の受光面側は、エミッタ層65を形成する際の拡散時に堆積したリンガラスなどをエッチング除去した後、表面電極63をマスク蒸着などにより堆積し、その後、窒化珪素からなる受光面側絶縁膜61を同様の触媒CVD法により形成する。

【0049】

通常の半導体デバイスのパッシベーション性能の評価は、金属/絶縁体/半導体の積層構造(MIS構造)を形成して、容量-電圧特性(C-V特性)を調べることで見積もることが多い。太陽電池の場合は、拡張Shockley-Read-Hall表面再結合モデルから考察されるように、実効再結合速度は、界面準位密度及び膜中の固定電荷、及び電子とホールとの各捕獲断面積、基板不純物濃度、キャリア注入量などの影響を受ける。また、実験的には、窒化珪素膜中のダングリングボンドによるホールのトラップによりC-V測定においてヒステリシス効果が生じ、またトラップされたホールが紫外線照射など外部要因で解放されることもあるので、基板の履歴も測定結果に影響する。そのため、暗状態でのC-V特性から得られる界面準位密度及び膜中の固定電荷のみで、太陽電池の実際の動作状況を把

握することは難しい。そこで裏面のパッシベーション性能の評価においては、バイアス光を測定サンプルに照射することにより、キャリア注入状態を再現しながら太陽電池の動作状況をシミュレーションし、ライフタイムスキャナーを用いて実効ライフタイムを測定することにより、実効表面再結合速度を見積もることが一般に行われている。他方、受光面側、すなわちエミッタ層 65 側は、高濃度に不純物が注入されているため、C-V 測定あるいは DLTS 測定の感度が低下し、また深さ方向に拡散の濃度分布があるため実効表面再結合速度の解析が難しい。そのため、受光面側のパッシベーション性能については、実際に太陽電池を作製し、その特性から評価することが多い。

【0050】

従来のプラズマ CVD 法では、前述のごとくプラズマダメージが大きく、積極的に多量の水素を膜中に導入してダングリングボンドの封止を図る必要があった。本発明においては、受光面側絶縁膜 61 を触媒 CVD により形成することで、基板 66 にプラズマダメージが加わらないから非常に良好なパッシベーション特性が得られる。また、プラズマダメージによるダングリングボンドが生じにくいことから、水素を膜中に積極導入する必要がなく、膜組成も窒化珪素の化学量論組成 (Si/N 原子比 = 0.75) に近いものを採用すればよいので、プラズマ CVD 法により大量に水素導入した窒化珪素膜よりも、耐紫外線特性がはるかに良好である。

【0051】

他方、窒化珪素膜の組成を化学量論比から珪素過剰側に大きくシフトさせる必要がないことは、耐紫外線特性が受光面側ほどには問題とならない裏面側絶縁膜 64 に適用した場合において、別の観点での効果を生ずる。つまり、膜組成が珪素過剰側に過剰にシフトしていないので、その接触界面付近にて基板 66 側に、図 5 のような大きな反転層が形成されることが抑制される。その結果、裏面電極 64 を経由した面内の短絡が効果的に防止され、変換効率の向上がもたらされる。

【0052】

なお、触媒 CVD 法による成膜処理においては、成膜温度の選定が重要である

。例えば、受光面側絶縁層 61 を反射防止膜として成膜する場合、成膜温度は 200℃～400℃程度が好ましく、なるべく高温に設定することが、堆積される膜中の欠陥もより一層減少するため、パッシベーション特性の点から好ましい。また、基板 20 の温度は、材料的にも構造的にも熱による変性を受ける温度以下に維持されることが好ましい。なお、図 1 では電極 63 をエミッタ層 65 と接触させているが、これを、A1 電極として、受光面側絶縁層 61 上に MIS コンタクト形態で形成する場合は、成膜温度が 400℃を超えると、A1 電極がエミッタ層を突き抜けるスパイクングを起こし、短絡して性能の低下をもたらす。このため、成膜温度は 400℃以下にすることが重要である。

【0053】

また、成膜に先立って前述の表面処理を行なう場合、熱触媒体 50 の温度は成膜時の触媒温度か、又はそれ以下であることが好ましく、通常 1000～1700℃の範囲で行われる。さらに、成膜後に後処理を行なう場合は、熱触媒体 50 の温度は表面処理と同様の条件で行われることが好ましく、通常の水素アニール処理を追加、あるいは代用することも基板あるいは電極と基板間のコンタクトの特性を損なわない限り可能である。

【0054】

なお、裏面側絶縁膜 62 を通常の熱酸化膜として形成することもできる。この場合、周知のドライ酸化、ウェット酸化、パイロジェニック酸化などの手法を採用できる。この際、基板の両面が酸化されるため、裏面にレジストを塗布、乾燥した後、希フッ酸などによって受光面側の酸化膜を除去し、さらにレジストを除去する。この工程により、裏面の絶縁膜 62 が形成される。

【0055】

【実施例】

以下、本発明の効果を確認するために行なった実験結果について説明する。

（実施例 1）

抵抗率 1.5Ωcm、3 インチ丸形の (100) 単結晶シリコン基板 (FZ 法、B ドープ) を、2% フッ酸で 1 分洗浄した後、超純水で 5 分リンスし、乾燥窒素を吹きつけて乾燥した。その後、触媒 CVD 法により屈折率 2.4 (Si/N

原子比=1.48:水素希釈なし)、膜厚80nmの窒化珪素膜を両面に堆積した。次に、0.5sunの白色バイアス光を照射しながら、実効ライフタイムをライフタイムスキャナーで測定し、同じ基板をケミカルパッシベーション処理(ヨウ素/エタノール処理)したもののライフタイム測定結果を基準として、表面再結合速度を算出した。また、サンプルの片面を400Wのメタルハロゲンランプを光源とし、320nm以下の波長成分をフィルターによってカットした紫外線に32時間及び128時間暴露した後、同様に表面再結合速度を算出した。また、窒化珪素膜中の水素含有率をFT-IR法により分析した。

【0056】

(実施例2)

実施例1と同様の手順でシリコン基板を洗浄、乾燥し、触媒CVD法により、表面処理をアンモニアガスで行い、続いて屈折率2.4の窒化珪素膜を両面に堆積して、同様の測定を行った。

(実施例3)

実施例1と同様の手順でシリコン基板を洗浄、乾燥し、触媒CVD法により、表面処理をアンモニアガスで行い、続いて屈折率2.4の窒化珪素膜を両面に堆積した後、後処理を水素ガスで行い、同様の測定を行った。

【0057】

(比較例1)

実施例1と同様の手順でシリコン基板を洗浄、乾燥し、ダイレクトプラズマCVD法(周波数100kHz:水素希釈なし)により、屈折率2.4の窒化珪素膜を両面に堆積して、同様の測定を行った。

(比較例2)

実施例1と同様の手順でシリコン基板を洗浄、乾燥し、リモートプラズマCVD法(マイクロ波2.5GHz:水素希釈なし)により、屈折率2.4の窒化珪素膜を両面に堆積して、同様の測定を行った。

以上の結果を表1に示す。

【0058】

【表 1】

	実効表面再結合速度 (cm/s)			変化率 128時間照射後 ／照射前
	紫外線 照射前	32 時間後	128 時間後	
実施例1	20	30	58	2.9
実施例2	18	25	45	2.5
実施例3	17	28	40	2.4
比較例1	96	185	542	5.6
比較例2	21	45	108	5.1

【0059】

この結果によると、窒化珪素膜を触媒CVDにて形成した実施例1～実施例3の試験品は、いずれも膜中の水素含有率が5原子%以下と小さく、紫外線照射を継続しても実効表面再結合速度の増加は鈍い。すなわち、耐紫外線特性に優れていることがわかる。しかし、プラズマCVD法を用いた比較例1及び比較例2の試験品は、膜中の水素含有率が非常に高く、紫外線照射継続により実効表面再結合速度は急速に増加しており、実施例1～実施例3の結果には及ばないことがわかる。

【0060】

(実施例4)

抵抗率0.5Ωcm、厚さ300μm、面寸法100mm×100mmの擬四角形状(100)単結晶シリコン基板(FZ法、Bドーパ)を、濃水酸化ナトリウム水溶液中でダメージエッチし、その後水酸化ナトリウム水溶液／イソプロパノール混合溶液中で表面全体にテクスチャを形成した。基板をRCA洗浄した後、高温酸化(1000℃)し、片面をレジストで保護した後、バッファードフッ酸溶液中で酸化膜を片面だけエッチングした。レジストを除去した後、オキシ塩

化リンをソースとしたリン拡散を 830℃で行い、表面のシート抵抗が 100Ω/□となるように拡散した。その後、表面のリンガラスを 2%フッ酸で除去し、マスク蒸着によって受光面電極 (Ti/Pd/Ag) を蒸着した。裏面は機械加工により溝を形成し、その上から裏面電極 (Al) を蒸着した。その後、受光面側に触媒 CVD 法によって屈折率が 2.1 (Si/N 原子比 = 1.04: 水素希釈なし)、膜厚が 80 nm の窒化珪素膜を堆積した。完成した太陽電池の特性評価をソーラーシミュレータ (1.5 sun) で測定した。

【0061】

(実施例 5)

実施例 4 と同様に裏面電極まで形成し、受光面側に触媒 CVD 法による表面処理をアンモニアガスで行い、続いて屈折率 2.1 の窒化珪素膜を堆積して、同様の測定を行った。

(実施例 6)

実施例 4 と同様に裏面電極まで形成し、受光面側に触媒 CVD 法による表面処理をアンモニアガスで行い、続いて屈折率 2.1 の窒化珪素膜を堆積した後、後処理を水素ガスで行い、同様の測定を行った。

【0062】

(比較例 3)

実施例 4 と同様に裏面電極まで形成し、受光面側にダイレクトプラズマ CVD 法 (周波数 100 kHz) により、屈折率 2.1 の窒化珪素膜を堆積して、同様の測定を行った。

(比較例 4)

実施例 4 と同様に裏面電極まで形成し、受光面側にリモートプラズマ CVD 法 (マイクロ波 2.5 GHz) により、屈折率 2.1 の窒化珪素膜を堆積して、同様の測定を行った。

以上の結果を表 2 に示す。

【0063】

【表 2】

	フィルファクター (%)	変換効率 (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
実施例4	80.0	19.5	650	37.5
実施例5	79.8	19.5	653	37.4
実施例6	80.5	19.9	655	37.8
比較例3	78.4	17.8	630	36.0
比較例4	79.0	18.8	642	37.0

【0064】

この結果によると、窒化珪素膜を触媒CVDにて形成した実施例4～実施例6の試験品は、いずれも、変換効率を含めた全ての太陽電池特性において、プラズマCVD法を用いた比較例3及び比較例4の試験品の結果を凌駕していることがわかる。また、実施例5及び実施例6のごとく、成膜前の基板表面処理及び後処理を同じ触媒を用いて行なうと、その差は一層顕著となっていることもわかる。

【0065】

(実施例7)

抵抗率 $0.5\Omega\text{cm}$ 、厚さ $300\mu\text{m}$ 、面寸法 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ の擬四角形状(100)単結晶シリコン基板(FZ法、Bドーパ)を、濃水酸化ナトリウム水溶液中でダメージエッチし、その後水酸化ナトリウム水溶液/イソプロパノール混合溶液中で表面全体にテクスチャを形成した。基板を2枚背中合わせにしてオキシ塩化リンをソースとしたリン拡散を 830°C で行い、表面のシート抵抗が $100\Omega/\square$ となるように拡散した。その後、表面のリンガラスを2%フッ酸で除去し、マスク蒸着によって受光面電極(Ti/Pd/Ag)を蒸着した。

裏面は触媒CVD法による表面処理をアンモニアガスで行い、続いて屈折率が2.0 (Si/N原子比=0.91:水素希釈なし)、膜厚が80nmの窒化珪素膜を堆積した後、機械加工により溝を形成し、その上から裏面電極 (Al) を蒸着した。その後、受光面側に触媒CVD法によって屈折率が2.1 (Si/N原子比=1.04:水素希釈なし)、膜厚が80nmの窒化珪素膜を堆積した。完成した太陽電池の特性評価をソーラーシミュレータ (1.5 sun) で測定した。

【0066】

(実施例8)

裏面は触媒CVD法による表面処理をアンモニアガスで行い、続いて屈折率が2.0、膜厚が80nmの窒化珪素膜を堆積した後、後処理を水素ガスで行ったこと以外は、実施例7と同様に作製した太陽電池の特性評価をソーラーシミュレータ (1.5 sun) で測定した。

(比較例5)

実施例7と同様に表面電極までを形成し、ダイレクトプラズマCVD法 (周波数100kHz) により、裏面に屈折率2.0、受光面側に屈折率2.1の窒化珪素膜を堆積したこと以外は同様の工程を経て太陽電池を測定した。

【0067】

(比較例6)

実施例7と同様に表面電極までを形成し、リモートプラズマCVD法 (マイクロ波2.5GHz) により、裏面に屈折率2.0、受光面側に屈折率2.1の窒化珪素膜を堆積したこと以外は同様の工程を経て太陽電池を測定した。

以上の結果を表3に示す。

【0068】

【表 3】

	フィルファクター (%)	変換効率 (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
実施例7	79.5	18.5	645	36.2
実施例8	79.6	18.8	649	36.3
比較例5	77.3	16.1	628	33.1
比較例6	78.0	17.2	635	34.7

【0069】

この結果によると、窒化珪素膜を触媒CVDにて形成した実施例7及び実施例8の試験品は、いずれも、変換効率を含めた全ての太陽電池特性において、プラズマCVD法を用いた比較例5及び比較例6の試験品の結果を凌駕していることがわかる。また、実施例5及び実施例6のごとく、成膜前の基板表面処理及び後処理を同じ触媒を用いて行なうと、その差は一層顕著となっていることもわかる。また、裏面側に窒化珪素膜を形成する場合、触媒CVDを用いた実施例7及び実施例8の結果は表2の結果と同様に良好であるが、プラズマCVD法を用いた比較例5及び比較例6は、裏面側に窒化珪素膜を形成することにより特性が却って悪化していることがわかる。これは、比較例の窒化珪素膜がフィールド効果パッシベーションとなるため、基板側の反転層が大きくなり、図5の短絡が顕著になったためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の太陽電池の断面概略図。

【図2】

本発明の太陽電池の製造方法に用いる薄膜作製装置の概略図。

【図3】

バッチ式平行平板ダイレクトプラズマCVD装置の概略図。

【図 4】

枚葉式リモートプラズマ C V D 装置の概略図。

【図 5】

裏面電極近傍での短絡を説明した概略図。

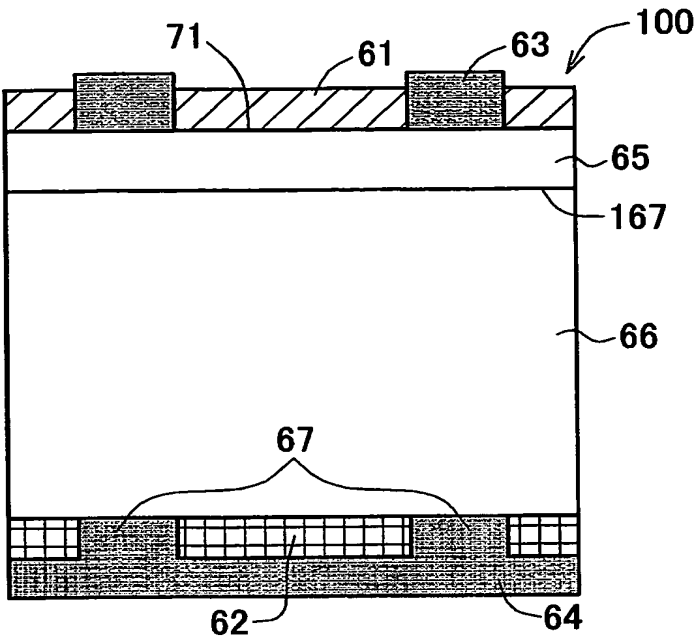
【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 0 基板
- 5 0 熱触媒体
- 6 1 受光面側絶縁膜
- 6 2 裏面絶縁膜
- 6 3 受光面電極
- 6 4 裏面電極
- 6 5 エミッタ層
- 6 6 シリコン単結晶基板（半導体太陽電池基板）
- 1 0 0 太陽電池

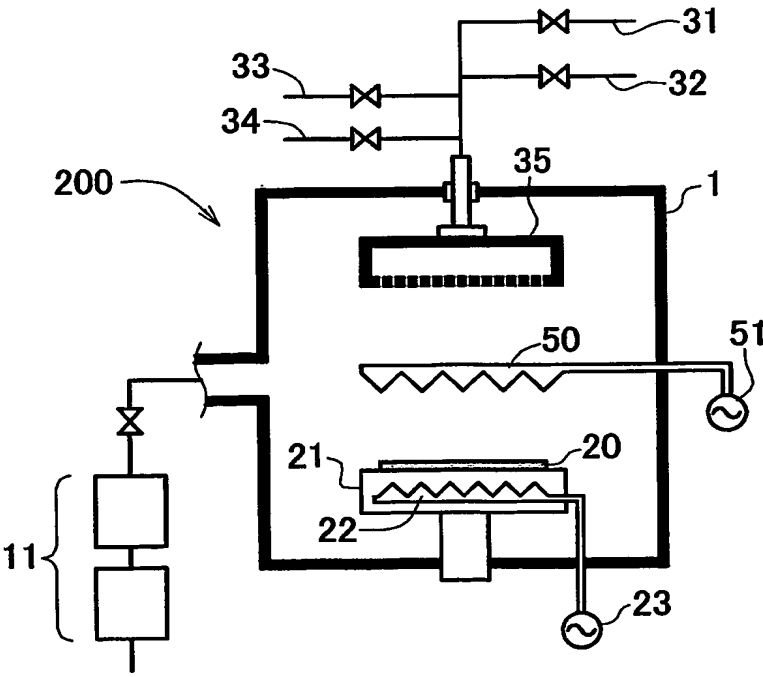
【書類名】

図面

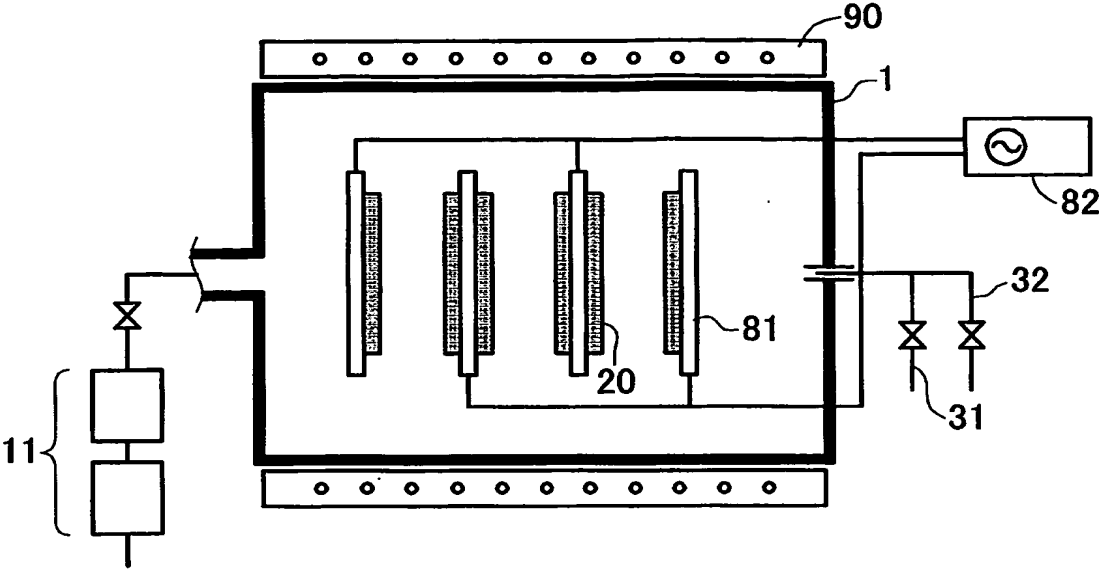
【図 1】



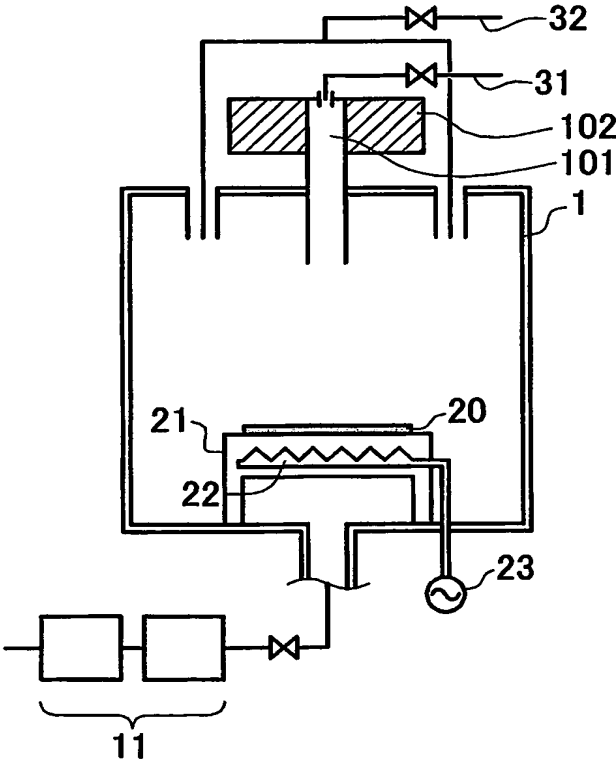
【図 2】



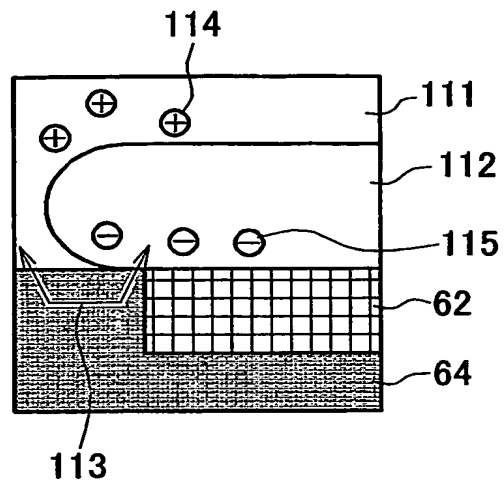
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パッシベーション効果に優れ、また、パッシベーション効果の経時劣化を生じにくい絶縁膜を有した太陽電池を提供する。

【解決手段】 太陽電池 100 においては、第一主表面に受光面が形成されるとともに、該受光面に照射される光に基づいて光起電力を発生させる半導体太陽電池基板 66 を備え、該半導体太陽電池基板 66 の受光面が、カチオン成分の主体が珪素である無機絶縁材料からなる受光面側絶縁膜 61 にて被覆され、該受光面側絶縁膜 61 を、水素含有率が 10 原子%未満の低水素含有無機絶縁膜として構成する。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年10月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-131797
【承継人】
【識別番号】 394023953
【氏名又は名称】 北陸先端科学技術大学院大学長
【承継人代理人】
【識別番号】 100095751
【弁理士】
【氏名又は名称】 菅原 正倫
【電話番号】 052-212-1301
【ファクシミリ番号】 052-212-1302
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003388
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-131797
受付番号	50301777894
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成 15 年 12 月 9 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	394023953
【住所又は居所】	石川県能美郡辰口町旭台 1 丁目 1 番地
【氏名又は名称】	北陸先端科学技術大学院大学長
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100095751
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中区栄二丁目 9 番 30 号 栄山吉ビル 菅原国際特許事務所
【氏名又は名称】	菅原 正倫

特願 2 0 0 3 - 1 3 1 7 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 9 0 1 4 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番 2 号

氏 名

信越半導体株式会社

特願 2003-131797

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社

特願 2003-131797

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [394023953]

1. 変更年月日 1998年10月 9日

[変更理由] 住所変更

住 所 石川県能美郡辰口町旭台1丁目1番地
氏 名 北陸先端科学技術大学院大学長